

# 特 許 公 報

⑭ 公告 昭和48年(1973)9月11日

発明の数 1

(全3頁)

1

## ⑮ 顔料粒子の表面被覆法

⑯ 特 願 昭44-32952

⑰ 出 願 昭44(1969)4月28日

⑱ 発 明 者 信岡聡一郎

奈良市西大寺町1343の18

同 阿度和明

池田市神田4の12の16

同 浅井孝

箕面市新堀606の13

⑲ 出 願 人 工業技術院長

⑳ 指定代理人 安藤徳夫

## 発明の詳細な説明

本発明は、顔料粒子の表面を珪酸または珪酸塩の薄層で被覆し化学的複合物を製造する方法に関するもので、その目的とするところは顔料に着色材として好適な特性を賦与するところにある。

従来から、顔料粒子の表面被覆に関しては多くの報告が見られる。これらの効果は、顔料自体の着色力や陰べい力を損なわずに、顔料に耐久性、耐変色性、耐候性、耐薬品性などの諸性質を賦与することである。実際、酸化チタンはじめ多くの顔料の中には、何らかの表面処理を行ない顔料の性質を改善したものが市販されている。珪酸塩による一般的な顔料粒子の表面被覆法は、可溶性珪酸塩水溶液に顔料を分散させ適当な沈殿剤を加えて、顔料粒子と珪酸塩とを共沈殿させる方法である。この方法によつても顔料の諸特性の改善には、かなりの効果が認められるが、顔料粒子の表面に珪酸塩が均一な薄層として有効に付着しているかどうかは疑問であり、相当量の珪酸塩が単に混合物として顔料粒子の間に混在しているものと推定される。

本発明の方法によれば、顔料粒子の表面は、珪酸塩の均一な厚みの層によつて有効に結合被覆され、顔料特性の改善の効果はすこぶる顕著である。

2

次にその研究結果を説明する。一般に珪酸および特定の珪酸塩は、水に対する溶解度が極度に小さい不溶性物質である。ところが、室温で不溶性のこれらの化合物でも100℃以上の熱水に対しては、かなりの溶解度を示す。たとえば、珪酸 $\text{SiO}_2$ は、約200℃の熱水に約0.05%溶解し、(G.C.Kennedy: Econ. Geol., 45, 7, 369 (1950))、弱アルカリ性水溶液ではさらにその溶解度は増加する(R.A.Laudise and A.A.Ballman: J. Am. Chem. Soc., 80, 2655 (1958))。これらのことは、ガラスが100℃以上の熱水中で処理すると一部分溶解して失透したり、スポンジ状になつたりする事実からも理解されることである。本発明の方法は、この高温熱水に対する珪酸および珪酸塩の溶解度の上昇を巧みに応用して顔料粒子の表面を被覆する方法を発明したものである。すなわち、顔料を水または弱アルカリ性水溶液中に分散させ、粒径2~3mmの珪砂を適量添加する。それをオートクレーブ中で150~200℃において水熱処理を行なう。そうすると、添加された珪砂は、温度の上昇に伴つて溶解度を増し熱水に溶解する。所定温度に達した後放冷する。この水熱処理によつて次のような溶解析出反応が生起する。高温熱水に溶出した珪酸塩は、最高温度において飽和状態であるが、冷却に伴つて溶解度が減少し、余分の珪酸が徐々に析出してくる。この析出する珪酸は、顔料粒子の表面に薄層として析出する。このようにして、粒子は珪酸の皮膜によつてコートされる。この析出反応は、通常の沈殿反応によつて起こる析出と異なり、非常に緩徐に一定速度で連続的に進行する。したがつて、粒子を覆う皮膜は、均一な薄層を重ね合わせたような状態で形成され、表面に均質に結合されている。水熱処理後室温に達したものから未溶解珪砂を分離し、濾過、乾燥する。さらに、約400℃で熱処理を行なえば、コーティング層は粒子に強く融着される。

3

以上の珪酸被覆法において、使用する溶媒は、水単独でもよいが、弱アルカリ性水溶液とすれば、珪酸の溶解度が増加して皮膜の形成が容易となり好適な結果が得られる。また使用する珪酸および珪酸塩は、珪砂、ガラス片、微粉末珪酸、珪酸アルミニウム、珪酸亜鉛、珪酸マグネシウム、珪酸バリウム、珪酸ジルコニウム、珪酸セリウムなどが効果的である。なお、使用するオートクレープは内面に銀の内張りや施したものがアルカリに強く良好である。次に実施例について説明する。

## 実施例 1

ベンガラ粉末10gを水300mlに分散させ、ガラス片約3gを添加する。これをオートクレープに入れ、180℃で30分間水熱処理を行なう。その後放冷し、ガラス片を取り除き、濾過、乾燥する。以上の処理によつて、ガラス片は約0.1g減量し、ベンガラは約0.08g増加したことが認められた。この粉末を赤外吸収スペクトルで調べると、波数1100~900 $\text{cm}^{-1}$ に弱い幅広い吸収帯が明瞭に認められ、珪酸の存在が確認された。これらの珪酸はガラスから溶出してのち析出したものであり、ベンガラの粒子上に被覆層として形成されている。このようなコーティング処理を行なつたベンガラは、試験の結果、優れた分散性と親油性を示し、着色力と陰ベイ力は原料とほとんど変わらなかった。

## 実施例 2

アナターゼ型酸化チタン10gを水酸化ナトリウムの弱アルカリ性水溶液(pH12~13)300mlに分散させ、珪酸アルミニウム0.15gを加える。これをオートクレープに入れ、200℃、10分間水熱処理を行なう。その後放冷し、水洗、濾過、乾燥する。さらに400℃で30分間熱処理を行なう。以上の処理によつて一度弱アルカリ性水溶液中に溶解した珪酸アルミニウムは冷却過程で徐々に析出し、酸化チタン粒子の表面に被覆層として形成され、さらに熱処理によつて粒子と皮膜は強く結合融着される。元来、アナターゼ型酸化チタンは塗料として塗布した場合、チヨッキングを起こす欠点をもっているが、上記の処理によつて得たものは、耐チヨク性に優れ、また耐候性も賦与された。

## 実施例 3

群青10gを炭酸ナトリウムの弱アルカリ性水

4

溶液( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1g/100ml)500mlに分散させ、粒径2~3mmの珪砂約3gを添加する。これをオートクレープに入れ、180℃、20分間水熱処理を行なう。その後放冷し、珪砂を取り除き、水洗、濾過、乾燥する。さらに400℃で30分間熱処理を行なう。以上の処理によつて群青の粒子表面は珪酸皮膜で被覆される。この群青は、耐酸性が与えられ、他の顔料と混合した場合の耐変色性が優れていた。

## 実施例 4

マンガン紫10gを1%アンモニア水溶液300mlに分散させ、珪酸亜鉛0.12gを加える。これをオートクレープに入れ、150℃、30分間水熱処理を行なう。その後放冷し、濾過、乾燥する。この処理によつてマンガン紫の粒子表面に珪酸亜鉛の皮膜が形成される。元来、マンガン紫はアルカリ性に弱い顔料であるが、上記の処理によつて耐アルカリ性が与えられ、また耐候性も増加した。

## 実施例 5

カドミウム黄10gを水酸化ナトリウムの弱アルカリ性水溶液(pH12~13)300mlに分散させ、珪酸マグネシウム0.12gを加える。これをオートクレープに入れ、160℃、20分間水熱処理を行なう。その後放冷し、水洗、濾過、乾燥する。この処理を施したものは、原料に比較して耐変色性、耐候性、耐酸性が賦与された。

## 実施例 6

黄酸化鉄 $\alpha\text{-FeOOH}$  10gを2%アンモニア水溶液に分散させガラス片約3gを加える。これを200℃、10分間水熱処理を行なう。その後、放冷し、ガラス片を取り除き、水洗、濾過、乾燥する。この処理を行なつた黄酸化鉄は、とくに分散性が良好である。なお、これを磁気テープ用磁性粉の原料として使用した場合、磁性塗料製造に際し優れた分散性を示した。

本発明の方法は、次のような特徴をもっている。従来から行なわれている顔料粒子の表面コーティング法と比較して、皮膜形成物質がはるかに均一な厚みの被覆層として有効に結合被覆されている。また、コーティング層が均一であるから皮膜形成物質の添加量は、顔料に対して1%程度においても、顔料特性の向上に十分な効果を発揮する。なお本法によつて粒子の被覆された顔料は、耐変色性、耐久性、耐候性、耐薬品性、良好な分散性などが、

Silicic acid based  
antidiscolor  
manganese blue-purple

cadmium yellow

yellow iron oxide

red iron  
oxide

silicic  
acid  
excellent  
dispersing  
property

TiO<sub>2</sub>

ultramarine  
blue

5

賦与される。

⑦特許請求の範囲

1 顔料を水または弱アルカリ性水溶液中に分散させ、皮膜構成物質として珪酸または珪酸塩を顔料に対して10%以下の量を添加し、これをオートクレーブに入れ、100～250℃において水

6

熱処理を行ない、皮膜構成物質を一度溶解させ、その後放冷し、冷却過程において顔料粒子の表面に珪酸または珪酸塩を却一な薄層として析出させ、水洗、濾過、熱処理の工程を経て、顔料粒子の表面を被覆結合することを特徴とする、顔料粒子の表面コーティング法。